Halogen-Verschiebungen und -Abspaltungen bei aromatischen Halogenverbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Friedrich Schill

aus Göttingen

Marburg 1940

Druck: Hessischer Verlag Karl Euker, Marburg-Lahn

Als Dissertation angenommen am 21. April 1939.
Berichterstatter: Professor Dr. Meerwein.
Mitberichterstatter: Professor Dr. Strecker.
Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 1939.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen Eltern!

I. Theoretischer Teil

Bei Untersuchungen über halogensubstituierte Aniline fanden *Fittig* und *Büchner*[1]), daß aromatisch gebundenes Halogen unter der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure seinen Platz wechseln, ja sogar — wie in ihrem Fall — auf ein anderes Molekül übergehen kann. Sie erhielten beim Erhitzen von p-Bromanilin mit konzentrierter Salzsäure auf 150–160° 2,4-Dibromanilin.

Später fanden *Fittig, Mager* und *Büchner*[2]), daß eine derartige Umlagerung in einzelnen Fällen schon beim Erhitzen für sich, ohne Gegenwart von übertragungsfördernden Stoffen erfolgt. So ist reines p-Bromanilin nicht unzersetzt destillierbar, sondern geht bei der Destillation in ein Gemisch von Anilin, 2,4,6-Tribromanilin und 2,4-Dibromanilin über.

Einige Jahre später beobachtete *I. Herzig*[3]), daß konzentrierte Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie die konzentrierte Salzsäure eine Wanderung aromatisch-gebundener Halogenatome hervorzurufen vermag. So erhielt er beim achtstündigen Kochen von Monobrombenzol mit konzentrierter Schwefelsäure, Dibrombenzolsulfosäure und Brombenzol-disulfosäure. Aus p-Di-brombenzol und Schwefelsäure entstand Tetrabrombenzol und Hexabrombenzol. Eine Umwandlung des Brombenzols in Benzol und Dibrombenzol gelingt nach *Dumreicher*[4]) durch zwölfstündiges Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100°. Jodbenzol erfährt eine analoge Umwandlung bereits bei 70°. Chlorbenzol wird dagegen nicht verändert. Die Ausbeuten an Dihalogenbenzolen betragen höchstens 10% des Ausgangsmaterials.

Die Mehrzahl der intramolekularen und intermolekularen Wanderungen aromatisch gebundener Halogenatome wurden bei der Einwirkung von konzentrieter oder rauchender Schwefelsäure auf aromatische Halogenverbindungen beobachtet.

So gibt nach *O. Jacobsen*[5]) s-Brompseudocumol nach vierwöchentlicher Einwirkung von schwach rauchender Schwefelsäure bei 20–25°

---

[1]) *R. Fittig* und *Büchner*, A. *188*, 20 (1853).

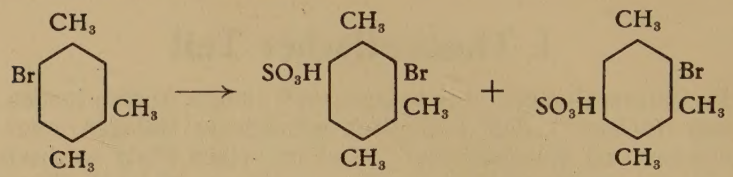
[2]) *R. Fittig* und *G. Mager*, Ber. *7*, 1175 (1874), *8*, *362* (1875).

[3]) *I. Herzig*, Monatsh. f. Chem. *2*, *192* (1881).

[4]) *O. v. Dumreicher*, Ber. *15*, 33, 1866 (1882).

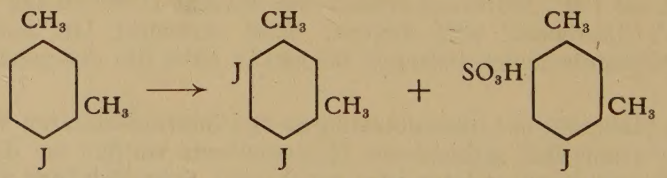
[5]) *O. Jacobsen*, Ber. *22*, 1580 (1889).

die 5- und 6-Sulfosäure des benachbarten Brompseudocumols neben sehr wenig Tribrompseudocumol:



Diese Beobachtungen wurden im Laufe der nächsten Jahre von *C. Kürzel*[6]), *H. Hämmerich*[7]), *C. Bauch*[8]), *G. S. Neumann*[9]) sowie *A. Töhl*[10]) und Mitarbeitern weiter verfolgt, wobei sich zeigte, daß von den Halogenen am leichtesten das Jod, am schwersten das Fluor zum Platzwechsel zu bringen ist. So ergab das s-Jodpseudocumol[6]) schon beim Schütteln mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure zwei isomere Dijod-pseudocumole neben Pseudocumol-sulfosäure und Monojodpseudocumol-sulfosäure.

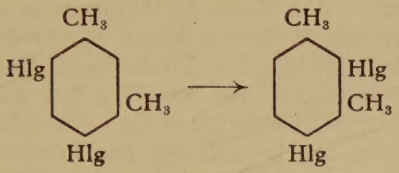
Eine ähnliche Umlagerung erfährt das Chlor-pseudocumol[11]) erst bei wochenlanger Behandlung mit rauchender Schwefelsäure. Beim Fluor-pseudocumol konnte eine analoge Wanderung des Fluoratoms[11]) nicht erzielt werden. Die Halogenverbindungen des Mesitylens[12]) verhalten sich ähnlich wie die des Pseudocumols. Die Umwandlung der Halogenderivate des m-Xylols[13]) geht wesentlich schwieriger vonstatten. So wird das Jod-m-xylol erst nach vierwöchentlicher Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in stärkerem Maße in Dijod-m-xylol übergeführt. Als Nebenprodukt bildet sich Jodxylolsulfosäure[8]):



Rauchende Schwefelsäure verwandelt Dijod-m-xylol[10]) in ein Gemisch von Tetrajod-m-xylol und Dijod-xylolsulfosäure. s-Dibrom-

[6]) *H. Kürzel*, Ber. *22*, 1586 (1889).
[7]) *H. Hämerich*, Ber. *23*, 1634 (1890).
[8]) *C. Bauch*, Ber. *23*, 3117 (1890).
[9]) *G. S. Neumann*, A. *241*, 33 (1887).
[10]) *A. Töhl* und *E. Bauch*, Ber. *26*, 1105 (1893); *A. Töhl* und *R. Eckel*, Ber. *26*, 1099 (1893).
[11]) *A. Töhl* und *A. Müller*, Ber. *26*, 1108 (1893).
[12]) *A. Töhl* und *R. Eckel*, Ber. *26*, 1099 (1893).
[13]) *O. Jacobsen*, Ber. *21*, 2821 (1888).

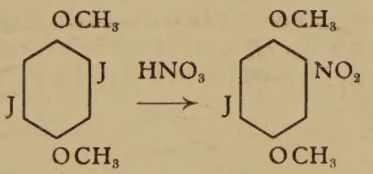
und Dichlor-m-xylol[13]) [14]) werden beim Erhitzen auf 200° nicht verändert. Erst bei 230–240° erfolgt eine teilweise Umlagerung der symmetrischen Verbindungen in die benachbarten Dihalogen-m-xylole:



Schließlich wurde von *Neumann*[9]) das 4-Jodphenol durch konzentrierte Schwefelsäure in 2,4-Dijodphenol und Phenolsulfosäure umgewandelt:

$$2\ J \cdot C_6H_4 \cdot OH + H_2SO_4 = J_2C_6H_3 \cdot OH + OH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$$

Bei fast allen vorstehend aufgeführten Wanderungen aromatisch gebundener Halogenatome erfolgt die Umlagerung unter dem Einfluß konzentrierter oder rauchender Schwefelsäuren. So erschien es nicht unwahrscheinlich, daß diesen Wanderungen der Halogenatome eine Verdrängung derselben durch die Sulfogruppe vorausging, und das abgespaltene Halogen in zweiter Phase eine Halogenierung der ursprünglich angewandten Halogenverbindungen bewirkte. Diese Auffassung erschien um so eher berechtigt, als Halogenierungen unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure bekannt waren[15]), und Verdrängung von Halogenatomen am Benzolring durch andere Gruppen, z. B. durch die Nitrogruppe, verschiedentlich beobachtet wurden. So liefern o- und p-Jodphenol[9]) mit Salpetersäure Pikrinsäure. Aus 2,5-Dijodhydrochinon-di-methyläther entsteht 5-Jod-2-nitrohydrochinon-dimethyläther[16]):



Weitere, ähnliche Verdrängungen sind bekannt.

Da es möglich erschien, mit Hilfe dieser Verdrängungs- und Wanderungs-reaktionen einen näheren Einblick in den Mechanismus der

---

[14]) *E. Koch*, Ber. *23*, 2318 (1890).

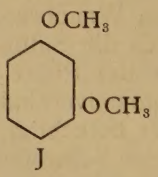
[15]) *Juvalta*, D.R.P. 50177. [Houben & Weyl: „Die Methoden der organischen Chemie" Bd. III. S. 887 (1923).]

[16]) *G. M. Robinson*, Soc. *109*, 1087 (1916).

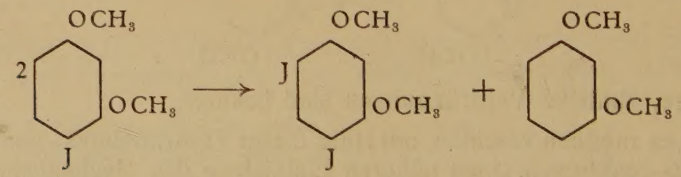
Substitutionsvorgänge bei aromatischen Verbindungen zu gewinnen, wurden diese Wanderungen aromatisch gebundener Halogenatome von mir weiter untersucht.

Es ist anzunehmen, daß durch die Anlagerung von Schwefelsäure an das halogentragende Kohlenstoffatom infolge einer Polarisationswirkung eine Lockerung, der an sich sehr festen Kohlenstoff-Halogenbindung erfolgt. Von besonderem Interesse war daher die Durchführung der Umlagerungsversuche mit Hilfe solcher Stoffe, die eine ausgesprochene Neigung zur Komplexbildung besitzen, aber nicht wie die Schwefelsäure substituierend wirken. Derartige Stoffe sind eine Reihe von Metall- und Nichtmetallhaloiden wie Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Borfluorid, die Halogenwasserstoffsäuren, Überchlorsäure und die durch geeignete Komplexbildung aktivierten organischen Säuren wie die Borfluorid-Essigsäure.

Als erste Halogenverbindung wurde von mir der 4-Jodresorcin-dimethyläther untersucht[17]),



da anzunehmen war, daß die beiden Methoxylgruppen in Ortho- und Para-Stellung in ähnlicher Weise wie die Komplexbildung eine Polarisation der Kohlenstoff-Halogenbindung bewirken würden. Der Monojodresorcin-dimethyläther zeigt tatsächlich eine außerordentlich große Neigung, unter dem Einfluß der verschiedensten komplexbildenden Substanzen in 2,4-Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcin-dimethyläther überzugehen:



Insbesondere wurden derartige Disproportionierungen unter dem Einfluß von Ameisensäure, Trichloressigsäure, Sulfosäuren, Überchlor-

[17]) Die ersten Versuche wurden im hiesigen Institut von Herrn Dr. Paul *Hofmann* ausgeführt.

säure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid, Aluminiumchlorid und Borfluorid ausgeführt. Zur Orientierung mögen hier zunächst einige typische Versuche angeführt werden[18]):

1) 3 g Monojodresorcin-dimethyläther werden mit 6 ccm Borfluorid-ätherat übergossen. Die Umwandlung der sehr leicht löslichen Monojodverbindung in die schwer lösliche Dijodverbindung beginnt sofort, so daß es überhaupt nicht zur völligen Auflösung der Monojodverbindung kommt. Nach 18 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur werden durch Abfiltrieren 2 g Dijodresorcin-dimethyläther entsprechend 90% der theoretisch berechneten Ausbeute erhalten.
2) 5 g Monojodresorcin-dimethyläther wurden in 12,5 ccm Äther gelöst, mit 0,08 ccm Titantetrachlorid versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Erhalten: 1,9 g Dijodverbindung = 50% der Theorie.
3) 1 g Monojodresorcin-dimethyläther wird in 2,5 ccm Äther gelöst, mit einer Auflösung von 0,35 g Aluminiumchlorid in 5 ccm Äther versetzt und 11 Tage stehengelassen. Erhalten: 0,45 g Dijodverbindung = 61% der Theorie.
4) 1 g Monojodresorcin-dimethyläther wird in 5 ccm normaler Lösung von Salzsäure in Eisessig 8 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Erhalten: 0,53 g Dijodverbindung = 72% der Theorie.
5) 2 g Monojodresorcin-dimethyläther werden in 20 ccm Ameisensäure gelöst und 20 Minuten auf 96° erwärmt. Erhalten: 0,7 g Dijodverbindung = 48% der Theorie.

Die sämtlichen bisher aufgeführten Katalysatoren gehören zu den sogenannten elektrophilen Substanzen, d. h. solchen, die die Neigung haben, zum Zwecke der Ergänzung ihrer Elektronenschalen sich an Verbindungen mit unverbundenen Elektronenpaaren zu addieren. Dies gilt nicht nur für die aufgeführten Metall- und Nichtmetall-haloide, deren Zentralatom zum Teil ein Elektronensextett besitzt und für das Wasserstoffion, sondern unter Heranziehung des sogenannten Resonnanz- oder Austauscheffektes[19]) auch für die nicht dissoziierten Säuren. Sie alle geben wie bekannt leicht mehr oder weniger stabile Molekülverbindungen mit Alkoholen, Äthern, Carbonylverbindungen, Ammoniak und Aminen.

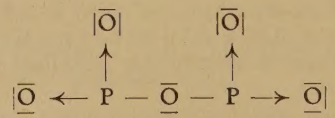
Aus dieser Gruppe von Katalysatoren fällt das Phosphorpentoxyd heraus, von dem ich feststellte, daß es überraschenderweise gleichfalls die Umwandlung des Monojodresorcin-dimethyläthers in ein Gemisch von Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcin-

---

[18]) Genaueres über die Ausführung der Versuche findet man im Versuchsteil.

[19]) *B. Eistert*, „Tautomerie und Mesomerie" S. 168.

dimethyläther bewirkt. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß das Phosphorpentoxyd unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im Hochvakuum sublimiert wurde. Dasselbe wurde dann in eine benzolische Lösung von Monojodresorcin-dimethyläther eingetaucht und das Reaktionsgemisch bei 20° stehengelassen. Nach 12 Stunden begann die Abscheidung des Dijodresorcin-dimethyläthers, dessen Menge nach vierzehntägiger Reaktionsdauer 54% der theoretisch errechneten Menge betrug. Durch besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß die Phosphorsäure unter gleichen Bedingungen keine Veränderung der Monojodverbindung bewirkt. Will man das Phosphorpentoxyd in die Reihe der elektrophilen, katalytisch wirkenden Substanzen einordnen, so erscheint dies möglich, wenn man demselben die folgende Elektronenformel mit Elektronensextett am Phosphor zuerteilt[20]):



Im Zusammenhang mit diesem Versuch ist es nicht ohne Interesse, daß das Phosphorpentoxyd ebenso wie das Aluminiumchlorid und andere Metall- und Nichtmetall-haloide die Friedel-Craftssche Reaktion sowie die Polymerisation von Olefinen zu katalysieren vermag[21]).

Bei den bisherigen Versuchen wurde immer eine gewisse Färbung der Reaktionslösung durch ausgeschiedenes Jod beobachtet. Es ließ sich jedoch zeigen, daß das Auftreten von freiem Jod mit der Wanderung des Jodatoms direkt nichts zu tun hat. So ließ sich der Monojodresorcin-dimethyläther in ätherischer Lösung mit Borfluorid-Ätherat zu etwa 30% umlagern, ohne daß sich dabei erkennbare Mengen von elementarem Jod bildeten. Die Lösung blieb bis zum Schluß des Versuches vollkommen farblos. Ferner konnte die Umlagerung des Monojodresorcin-dimethyläthers mit Überchlorsäure in Eisessig bei Gegenwart von Silberperchlorat durchgeführt werden, d. h. unter Bedingungen unter denen kein freies Jod auftritt.

Ich habe ferner nachgewiesen, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen der Resorcin-dimethyläther auch in Gegenwart

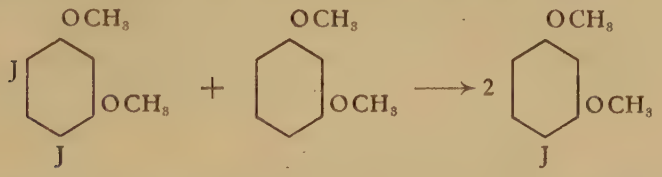
---

[20]) Vgl.: *G. N. Lewis*, „Valenz und Bau der Moleküle" S. 103 (1927).

[21]) *H. Lecher*, Ber. *46*, S. 2664 (1913); *K. Andrianow*, C. 1937 I, 1930; *B. Malishev*, C. 1938 II, 2574; *F. Jostes, J. Cronjé*, Ber. *71*, 2335 (1938).

von entsprechenden Mengen der obengenannten Katalysatoren nicht mit elementarem Jod jodiert werden kann.

Die Umwandlung des Monojodresorcin-dimethyläther in Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcindimethyläther ist eine umkehrbare Reaktion. Sie verläuft, falls sich nicht der schwerlösliche Dijodresorcin-dimethyläther aus dem Gleichgewicht ausscheidet, unvollständig. Tatsächlich setzt sich der Dijodresorcin-dimethyläther mit Resorcin-dimethyläther in Gegenwart der eben verwandten Katalysatoren zu Monojodresorcin-dimethyläther um:



Die Versuche wurden mit Ameisensäure und Trichloressigsäure als Katalysatoren durchgeführt.

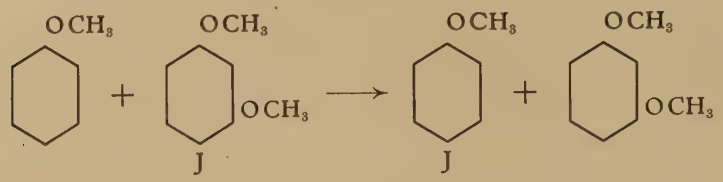
1) 10 g Dijodresorcin-dimethyläther werden mit 18 g Resorcin-dimethyläther in 50 ccm Ameisensäure zwei Stunden auf 90–95° erwärmt. Hierbei entstanden 1,58 g Monojodresorcin-dimethyläther, entsprechend etwa 10% der Theorie.

2) 3 g Dijodresorcin-dimethyläther wurden mit 10 g Resorcin-dimethyläther und 3 g Trichloressigsäure 5 Stunden auf 150° erwärmt, wobei die Dijodverbindung allmählich in Lösung geht. Zerstört man jetzt sofort die Trichloressigsäure durch Zusatz von Alkali so erhält man bei der Aufarbeitung 3,6 g Monojodresorcin-dimethyläther, entsprechend 88% der theoretisch berechneten Menge. Läßt man dagegen das Reaktionsgemisch, ohne die Trichloressigsäure zu zerstören, erkalten, so kehrt sich die Reaktion wieder um, und es kristallisiert der größte Teil des Dijodresorcin-dimethyläthers wieder aus.

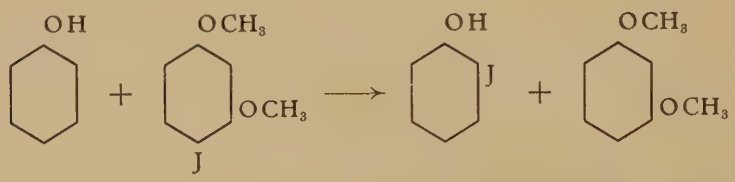
Es handelt sich demnach bei der beschriebenen Wanderung der Jodatome um eine intermolekulare, unter der Mitwirkung von Katalysatoren verlaufende Jodierung mit Hilfe von Mono- und Dijodresorcin-dimethyläther. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Bei der Einwirkung von Trichloressigsäure auf eine Lösung von Monojodresorcin-dimethyläther in Anisol entsteht p-Jodanisol in einer Ausbeute von 25% der Theorie. Da-

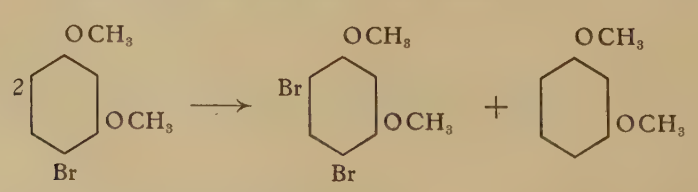
bei geht natürlich die entsprechende Menge von Monojodresorcin-dimethyläther in Resorcin-dimethyläther über:



In ähnlicher, wenn auch nicht so glatter Weise läßt sich das Phenol mit Hilfe von Monojodresorcin-dimethyläther in Gegenwart von Borfluorid in o-Jodphenol überführen:



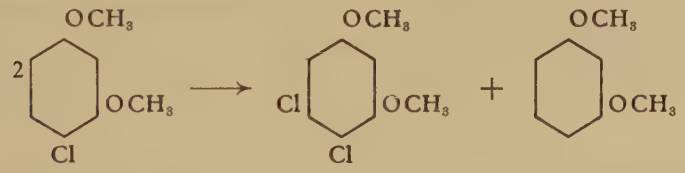
Schwieriger als beim Monojodresorcin-dimethyläther verläuft die Halogenwanderung beim Monobromresorcin-dimethyläther. Derselbe wird durch Borfluorid-ätherat, das nur eine sehr geringe Menge freien Borfluorids enthält nicht verändert. Dagegen gelingt die Umwandlung des Monobromresorcin-dimethyläthers in Dibromresorcin-dimethyläther und Resorcin-dimethyläther leicht schon bei Zimmertemperatur, wenn man in die Lösung desselben in Borfluorid-ätherat gasförmiges Borfluorid einleitet. Schon während des Einleitens beginnt sich die Dibromverbindung kristallinisch auszuscheiden. Die Ausbeute an reinem Dibromresorcin-dimethyläther betrug 54% der theoretisch berechneten Menge. Der entstehende Resorcin-dimethyläther wurde gleichfalls in Substanz isoliert. Die Reaktion vollzieht sich also nach der Gleichung:



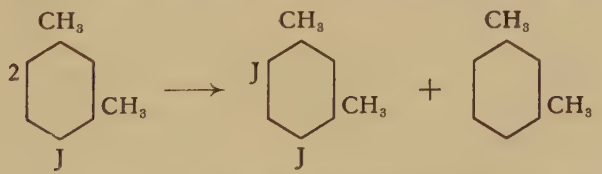
Bei einem Versuch, die Umwandlung der Monobromverbindung mit Borfluorid-essigsäure zu bewirken, erfolgte eine Kernacetylie-

rung, wie sie von *Kästner*[22]) bei der Einwirkung von Borfluoridverbindungen organischer Säuren auf Phenole und Phenoläther bereits beschrieben wurde.

Erheblich schwieriger als beim Monobromresorcin-dimethyläther erfolgt eine Disproportionierung beim Monochlorresorcin-dimethyläther. Hier mußte die Lösung desselben in Borfluoridätherat mit Borfluorid gesättigt und längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 135° erhitzt werden. Unter diesen Bedingungen gelang es, wenn auch nur in einer Ausbeute von etwa 50% der theoretisch möglichen Menge den Dichlorresorcin-dimethyläther zu erhalten. Der nebenher entstehende Resorcin-dimethyläther ließ sich in der Reaktionsmischung nur durch seinen starken, charakteristischen Geruch nachweisen. Grundsätzlich schließt sich also der Monochlorresorcin-dimethyläther in seinem Verhalten der Monojod- und der Monobromverbindung an:



Schließlich wurde auch das 4-Jod-m-xylol in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Die Halogenwanderung erfolgt bei dieser Substanz viel schwieriger als bei den Derivaten des Resorcin-dimethyläthers und erfordert energischere Bedingungen, die eine starke Jodabscheidung zur Folge haben. Schließlich gelang die Umwandlung in Dijod-m-xylol und m-Xylol durch Einwirkung von



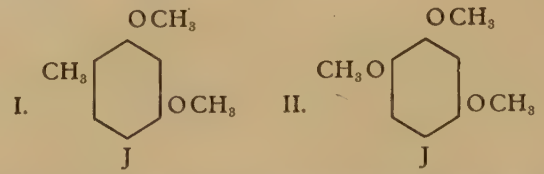
Aluminiumchlorid auf die petrolätherische Lösung des Jod-m-xylols, allerdings mit recht mäßigen Ausbeuten.

Ein besonderes Interesse besaß die Untersuchung solcher Derivate des 4-Jodresorcin-dimethyläthers, in denen das Wasserstoffatom in der 6-Stellung, die bei der Umlagerung durch das zweite Jodatom eingenommen wird, durch andere, nicht abspaltbare Gruppen

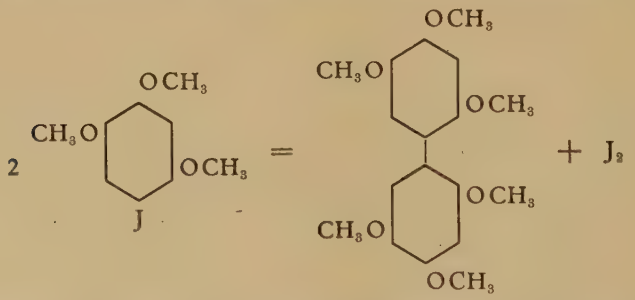
---

[22]) *D. Kästner*, Dissertation Marburg 1937.

ersetzt ist. Derartige Verbindungen sind der 4-Jodkresorcin-dimethyläther (I) und der Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther (II):

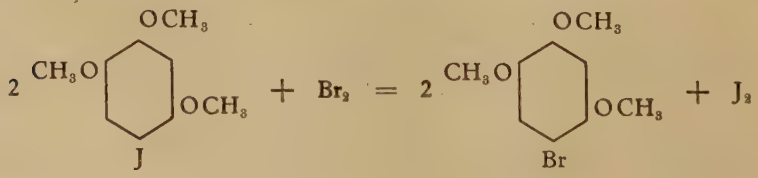


Die Versuche mit 4-Jod-kresorcin-dimethyläther führten bisher nicht zu durchsichtigen Ergebnissen. Es wurde bisher nur festgestellt, daß unter Abspaltung von freiem Jod Kresorcin-dimethyläther gebildet wurde. Dagegen verläuft die Einwirkung von Borfluorid auf den 4-Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther außerordentlich glatt. Beim Auflösen in Borfluorid-ätherat geht die Substanz schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten unter quantitativer Abspaltung von Jod in 2,4,5,2′,4′,5′-Hexamethoxy-biphenyl über, das in einer Ausbeute von 100% isoliert werden konnte:



Auffallenderweise gelingt es nicht, mit Hilfe des Jod-oxyhydrochinon-trimethyläthers Anisol oder Resorcin-dimethyläther zu jodieren, vielmehr wird auch in diesen Lösungsmitteln auf Zusatz ganz kleiner Mengen von Borfluorid-ätherat das Jod quantitativ in elementarer Form abgespalten.

Bei der Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff auf den Jod-oxyhydrochinon-trimethyläther entsteht in sehr glatter Reaktion unter Verdrängung des Jods durch Brom der Brom-oxyhydrochinon-trimethyläther:

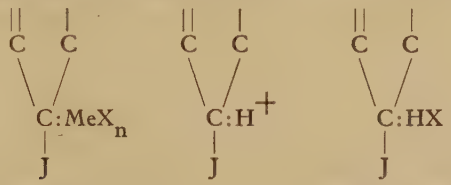


Dagegen ließ sich ein analoger Ersatz des Jods durch Chlor bisher nicht erzielen. Es entstand lediglich unter Jodabspaltung das Hexamethoxy-diphenyl.

Wie schon oben auseinandergesetzt, gehören die Katalysatoren, welche die vorstehend beschriebenen Umlagerungen der aromatischen Halogenverbindungen bewirken, zu den sogenannten elektrophilen Substanzen, d. h. zu denjenigen Verbindungen, die das Bestreben haben, sich an ein unverbundenes Elektronenpaar zu addieren. Man wird daher annehmen dürfen, daß auch bei diesen Umlagerungen der Halogenverbindungen die Komplexbildung und die dadurch bedingte Aktivierung der Kohlenstoff-Halogenbindung durch eine Anlagerung der katalytisch wirkenden Substanzen an ein unverbundenes Elektronenpaar erfolgt. Ein solches findet sich in der sogenannten polaren Form der Kohlenstoff-Doppelbindung[23]):

$$> C - \ddot{C} <$$
$$(+) \quad (-)$$

Man wird daher den primär auftretenden Komplexverbindungen unter Zugrundelegung der drei Klassen von Katalysatoren folgende Elektronenformeln zuerteilen müssen:



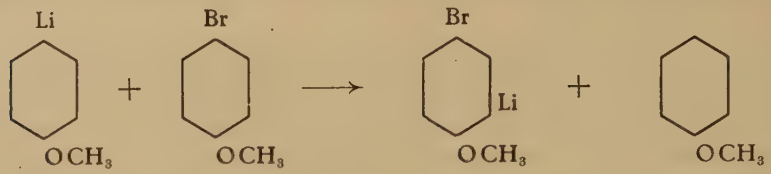
Das das einsame Elektronenpaar tragende Kohlenstoffatom ist natürlich das negativere, das Halogenatom das positivere Atom der Kohlenstoff-Halogenbindung. Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß Substituenten, die eine Negativierung des halogentragenden Kohlenstoffatoms bewirken, wie ortho- und paraständige Alkyl- oder Methoxylgruppen auf die Wanderung bzw. Abspaltung der Halogenatome begünstigend wirken. Das Halogen wird demnach bei der Wanderung bzw. bei der Halogenübertragung als positives Ion, d. h. als Halogen-Kation abgelöst[24]). Die Leichtigkeit der Ablösung wächst mit der Polarisierbarkeit des Halogenatoms also vom Fluor zum Jod.

Ein Gegenstück zu den vorstehenden Halogenwanderungen bilden die kürzlich von *G. Wittig*[25]) beschriebenen Austauschreaktionen

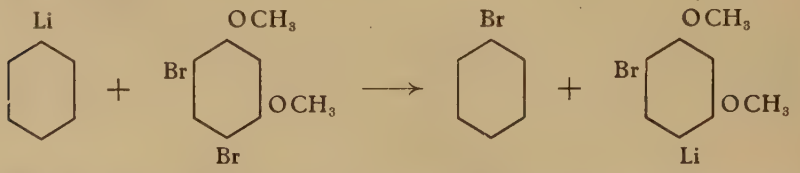
---

[23]) *B. Eistert*, a. a. O. S. 70.
[24]) Vgl. *Nicolet* und Mitarb., Am. Soc. *43*, 2081 (1921); *49*, 1796–1814 (1927).
[25]) *G. Wittig* u. Mitarb., Ber. *71*, 1903 (1938); *72*, 89 (1939).

zwischen Lithiumarylen und anderen aromatischen Verbindungen, z. B.:



Besonders auffallend verläuft die Einwirkung von Phenyllithium auf Di-brom-resorcin-dimethyläther, wobei das Lithium und Brom ihren Platz tauschen:



Man wird diese überraschende Tatsache, daß zwischen dem Brom- und dem Alkali-atom ein Austausch eintritt, anstatt daß sich diese beiden miteinander verbinden, vielleicht so zu erklären haben, daß im Laufe des Austausches das Halogen, wie bei den Halogenwanderungen, als positives Ion abgelöst wird.

Die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen, daß die im allgemeinen sehr fest gebundenen aromatischen Halogenatome unter dem Einfluß geeigneter Substituenten und geeigneter Katalysatoren eine überraschend große Beweglichkeit erlangen können.

II . Experimenteller Teil

Darstellung von Resorcin-dimethyläther.

110 g Resorcin werden in 300 ccm Dimethylsulfat gelöst und langsam mit einer gesättigten Lösung von 140 g Ätznatron in etwa 70%igem Methylalkohol versetzt. Nach Beendigung der Methylierung wurde der Alkohol bei schwachem Vakuum auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung mit Kaliumkarbonat wird der Äther abgedampft und das erhaltene Produkt im Vakuum destilliert. ($Kp_{15\,mm}$ 98°) Es wurden Ausbeuten bis zu 72% der theoretisch berechneten Menge erhalten.

Beim Methylieren in rein wäßriger Lösung erhält man zwar noch bessere Ausbeuten, aber wie sich aus der Schlierenbildung bei der Destillation ergibt, entsteht hierbei kein reiner Resorcin-dimethyläther. Nach den Erfahrungen von *Herzig* und *Erthel*[1]) ist diese Erscheinung auf eine Kernmethylierung des Resorcins zurückzuführen.

Darstellung von 4-Jodresorcin-dimethyläther.

Die Jodierung des Resorcin-dimethyläthers wurde nach einer Vorschrift von *Kauffmann* und *Kieser*[2]) durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd durchgeführt.

Da sich zeigte, daß das entstehende Quecksilberjodid den Monojodresorcin-dimethyläther bei der Destillation zum Teil schon in Dijodresorcin-dimethyläther umwandelte, muß das entstandene Quecksilberjodid vor der Destillation des Rohproduktes vollständig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

170 g Resorcin-dimethyläther werden in 500 g Alkohol gelöst; zu der Lösung werden unter äußerst intensivem Rühren oder Umschütteln 300 g Jod und 250 g gesiebtes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen abwechselnd langsam zugesetzt. Es wird gerührt, bis das Jod völlig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird vom Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Das abfiltrierte Gemisch von Quecksilberverbindungen wird, da es erhebliche Mengen von Mono-

---

[1]) *I. Herzig* und *B. Erthel*, M. *32*, 493 (1911).

[2]) *Kauffmann* und *Kieser*, Ber. *45*, 2334 (1912).

jodresorcin-dimethyläther enthält, erschöpfend mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden bis zum Verschwinden der Quecksilberreaktion (Ammoniumsulfid) mit einer konzentrierten Lösung von Natriumjodid durchgeschüttelt. Nun wird die ätherische Lösung durch eine kurze Säule von Aluminiumoxyd gesaugt; dadurch erreicht man eine völlige Entfärbung der zunächst gelben Lösung. Nach dem Abdampfen des Äthers destilliert man das farblose kristalline Produkt aus einem Säbelkolben, Kp. $_{14\,mm}$ 163°; Ausbeute bis zu 86% der Theorie.

Im Destillationskolben bleibt ein Rückstand von stets als Nebenprodukt gebildetem Dijodresorcin-dimethyläther zurück[3]).

Der Monojodresorcin-dimethyläther ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird am besten aus einem Alkohol-Wassergemisch (87:13) unter Zugabe einer Spur von Natriumthiosulfat umkristallisiert. Fp. 42°.

Umwandlung des Monojodresorcin-dimethyläthers in Dijodresorcin-dimethyläther und Resorcin-dimethyläther.

Die Abtrennung der entstehenden Dijodverbindung wird durch ihre Schwerlöslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr erleichtert. So lösen sich bei 20°:

a) in 100 ccm Äther
88 g Monojodverbindung 0,5 g Dijodverbindung,

b) in 100 ccm Petroläther
7,7 g Monojodverbindung 0,03 g Dijodverbindung,

So geschah die Aufarbeitung der Versuche im allgemeinen folgendermaßen:

Man filtriert von der schwerlöslichen Dijodverbindung ab, zerstört den Katalysator mit Eis und Sodalösung, nimmt den gebildeten Resorcindimethyläther und die unveränderte Monojodverbindung in Äther auf, trocknet, dampft den Äther ab und destilliert im Vakuum, wobei man als Rückstand im Destillationskolben meist noch etwas Dijodresorcin-dimethyläther erhält, der im Resorcin-dimethyläther gelöst geblieben war.

A. Einwirkung von Säuren auf Monojodresorcin-dimethyläther.

1. Ameisensäure:

a) 2 g Monojodverbindung in 20 ccm Ameisensäure wurden 10 Minuten auf 57° erwärmt. Erhalten: 0,1 g Dijodverbindung = 7,0% der Theorie,

[3]) *H. Lund*, J. Americ. Ch. Soc. *49*, 1348 (1927).

b) 2 g Monojodverbindung in 20 ccm Ameisensäure wurden 10 Minuten auf 90° erwärmt. Erhalten: 0,5 g Dijodverbindung = 33% der Theorie,

c) 2 g Monojodverbindung in 20 ccm Ameisensäure wurden 20 Minuten auf 96° erwärmt. Erhalten: 0,7 g Dijodverbindung = 48% der Theorie.

2. Schwefelsäure:

1 g Monojodverbindung in 5 ccm 5m-ätherischer Schwefelsäure gelöst, ergab nach zweitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur: 0,17 g Dijodverbindung = 24% der Theorie.

3. Chlorcymolsulfosäure:

1 g Monojodverbindung in einer gesättigten Lösung von Chlorcymolsulfosäure in Eisessig ergab nach dreitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur: 0,53 g Dijodverbindung = 72% der Theorie.

4. Salzsäure:

10 g Monojodverbindung in 25 cm 10%iger ätherischer Salzsäure gelöst, ergaben nach achttägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur: 3,1 g Dijodverbindung = 42% der Theorie und 1,2 g Resorcin-dimethyläther. 5,0 g Monojodverbindung wurden zurückgewonnen.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Umwandlung der Monojodverbindung durch gasförmige Salzsäure ist aus folgenden Versuchen zu entnehmen: 1 g Monojodresorcin-dimethyläther wird in 2,5 ccm des betreffenden Lösungsmittels gelöst, Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und nach den angegebenen Zeiten der gebildete Dijodresorcin-dimethyläther abfiltriert. Es ergaben sich folgende Resultate:

Lösungsmittel:	Zeit (in Std.):	Ausbeute (in g):
Nitrobenzol	4	0,1
Brombenzol	1	0,27
Chlorbenzol	5	0,20
Benzol	4,5	0,35

Die Umwandlung der Monojodverbindung erfolgt auch durch gasförmige oder verflüssigte Salzsäure bei Abwesenheit von Lösungsmittel:

Über 1 g Monojodresorcin-dimethyläther wurde 15 Stunden lang bei Zimmertemperatur ein langsamer Strom von getrockneter Salzsäure geleitet. Erhalten: 0,22 g Dijodresorcin-dimethyläther, entsprechend 30% der Theorie.

Über 1 g Monojodverbindung wurden durch Kühlung mit flüssiger Luft 5 ccm gasförmige Salzsäure verflüssigt. Das Reaktionsgemisch ergab nach dreistündigem Stehenlassen 0,45 g Dijodverbindung, was einer Ausbeute von 60% der theoretisch möglichen Menge entspricht.

5. Überchlorsäure:

Eine Eisessiglösung des Monojodresorcin-dimethyläthers färbt sich, wahrscheinlich infolge von Jodausscheidung, auf Zusatz von 70%iger wäßriger Überchlorsäure (oder auch einer Eisessig-Überchlorsäurelösung, hergestellt durch Mischung von wäßriger Überchlorsäure mit Essigsäureanhydrid) mehr oder weniger violett. Um zu zeigen, daß die Umwandlung der Monojodverbindung in die Dijodverbindung nichts mit dieser Färbung zu tun hat, wurde die Umwandlung der Monojodverbindung mit Überchlorsäure in Gegenwart von Silberacetat bzw. Silberperchlorat ausgeführt: 5 g Monojodverbindung und 3 g Silberacetat wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und zu der Lösung 40 g wäßrige, 70%ige Überchlorsäure hinzugefügt. Man läßt sie bei Zimmertemparatur stehen. Nach einer Stunde beginnt bereits die Abscheidung eines Niederschlages. Eine Färbung der Lösung tritt nicht ein. Nach 12 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und mit Äther extrahiert. Beim Aufarbeiten der ätherischen Lösung wurden 1,5 g Dijodverbindung erhalten, was einer Ausbeute von 41% der theoretisch berechneten Menge entspricht. Der gefundene Dijodresorcin-dimethyläther hat den Schmelzpunkt 202°, ist also völlig rein. Die Silbersalze lösen sich bis auf einen minimalen Rest von wenigen Milligramm in Salpetersäure.

B. Einwirkung von Metallhaloiden auf Monojod-resorcin-dimethyläther.

1. Borfluorid:

a) 3 g Monojodverbindung werden mit 6 ccm Borfluorid-ätherat 18 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehengelassen. Die Umwandlung in die Dijodverbindung beginnt so rasch, daß eine vollständige Lösung der Kristalle gar nicht erreicht werden kann; die schwerlösliche Dijodverbindung beginnt sofort auszufallen. Die Aufarbeitung ergab 2 g Dijodverbindung entsprechend 91% der Theorie.

Bei diesem Versuch färbt sich das Reaktionsgemisch schwach rötlich. Daß die Umwandlung der Monojodverbindung jedoch auch ohne Jodausscheidung vor sich geht, wurde durch folgenden Versuch bewiesen:

b) 1 g Monojodverbindung wurde in 1,5 ccm Äther gelöst und mit 1,5 ccm Borfluorid-ätherat versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ab-

scheidung der Dijodverbindung. Noch nach 20 Minuten ist die Lösung völlig farblos. Durch Abfiltrieren wurden 0,2 g Dijodverbindung vom Schmelzpunkt 195–196° erhalten. Die Ausbeute beträgt also etwa 30% der theoretisch möglichen.

2. Aluminiumchlorid:

Man löst 1 g Monojodverbindung in 7,5 ccm einer 0,3-molaren ätherischen Lösung von Aluminiumchlorid und läßt diese Reaktionsmischung elf Tage stehen. Nach der Aufarbeitung erhält man 0,45 g Dijodresorcin-dimethyläther, entsprechend 67% der Theorie.

3. Titantetrachlorid:

a) 10 g Monojodverbindung in 25 ccm ätherischer 0,05-molarer Titantetrachloridlösung ergaben nach dreitägigem Stehenlassen 3,8 g Dijodverbindung.

b) 10 g Monojodverbindung in 25 ccm benzolischer 0,06 molarer Titantetrachloridlösung ergaben nach dreitägigem Stehenlassen 3,5 g Dijodverbindung, entsprechend 47% der Theorie.

4. Zinntetrachlorid:

10 g Monojodverbindung ergaben in 25 ccm benzolischer 0,06-molarer Zinntetrachloridlösung nach zwölf Tagen 1,6 g Dijodverbindung, entsprechend 21% der theoretisch berechneten Menge.

Eine Mischung von Salzsäure und Metallhaloiden scheint ganz besonders stark zu wirken, wie folgende Versuche zeigen:

10 g Monojodresorcin-dimethyläther in 25 ccm 5%iger ätherischer Salzsäure ergaben nach drei Tagen: 1,63 g Dijodverbindung = 22% der Theorie.

Derselbe Versuch unter Zusatz von Quecksilberchlorid (0,03-molare Lösung) ergab: 2,4 g Dijodverbindung = 32% der Theorie.

Derselbe Versuch unter Zusatz von Zinntetrachlorid (0,06-molare Lösung) ergab: 6,1 g Dijodverbindung = 82% der Theorie.

Derselbe Versuch unter Zusatz von Titantetrachlorid (0,06-molare Lösung ergab: 5 g Dijodverbindung = 68% der Theorie.

C. Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Monojodresorcin-dimethyläther.

Etwa 0,5 g Phosphorpentoxyd wurden im Vakuum auf die Außenwand eines wassergekühlten Rohres sublimiert. Das Rohr wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in eine Lösung von 2 g Monojodverbindung in 5 ccm Benzol eingebracht; das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann

wurde es bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach 15 Stunden begann eine sichtbare Abscheidung der Dijodverbindung. Nach 14 Tagen wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Erhalten wurden 0,8 g Dijodresorcin-dimethyläther vom Schmelzpunkt 190°, entsprechend 54% der theoretisch möglichen Menge.

Ein zum Vergleich ausgeführter Versuch mit Phosphorsäure ergab keinen Dijodresorcin-dimethyläther:

1 g Monojodverbindung in 2,5 ccm Benzol wurde mit 0,15 g wasserfreier, kristallisierter Phosphorsäure versetzt. Nach 9 Tagen ist keine Spur eines Niederschlages zu beobachten. Die Phosphorsäure bildet einen schlammigen Bodensatz.

Versuch der Jodierung von Resorcin-dimethyläther mit Jod in Gegenwart von Borfluorid.

10 g Resorcin-dimethyläther und 10 g gepulvertes Jod wurden in 10 ccm Borfluorid-ätherat neun Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis und Natriumthiosulfat zersetzt, das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Hierbei wurden 9 g Resorcin-dimethyläther zurückgewonnen. ($Kp_{11\,mm}$ 91 bis 95°.) Aus dem Destillationsrückstand von 0,72 g scheiden sich sehr wenig kleine Kristalle vom unscharfen Schmelzpunkt 120° ab; sie konnten nicht mit Sicherheit als Dijodresorcin-dimethyläther identifiziert werden. (Beilsteinprobe war stark positiv.)

Umsetzung von Dijodresorcin-dimethyläther mit Resorcin-dimethyläther zu Monojodresorcin-dimethyläther.

a) in Gegenwart von Ameisensäure:

10 g Dijodresorcin-dimethyläther wurden in 18 g Resorcin-dimethyläther und 50 ccm Ameisensäure zwei Stunden auf 90–95° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und lieferte 1,6 g Monojodresorcin-dimethyläther = 10% der Theorie.

Daß es sich bei dieser Bildung des Monojodresorcin-dimethyläthers nicht um eine Jodierung des Resorcin-dimethyläthers durch abgespaltenes Jod handelt, wurde durch den folgenden Versuch bewiesen:

3,5 g Resorcin-dimethyläther wurden mit 3,2 g Jod und 25 ccm Ameisensäure zwei Stunden auf 90–95° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird durch Schütteln mit Natronlauge und Wasser von Ameisensäure und Jod befreit und nach dem Trocknen

und Abdampfen des Chloroforms im Vakuum destilliert. Es findet sich keine wägbare Menge einer organischen Jodverbindung.

b) in Gegenwart von Trichloressigsäure:

3 g Dijodresorcin-dimethyläther wurden in einer Lösung von 3 g Trichloressigsäure in 10 g Resorcin-dimethyläther fünf Stunden auf 120° erwärmt. Man zersetzt das Gemisch sofort mit Eis — da beim Abkühlen die rückläufige Reaktion einsetzt — nimmt die organische Substanz in Äther auf und trocknet die Lösung. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man bei der Fraktionierung:

8,4 g Resorcin-dimethyläther ($Kp_{18\,mm}$ 104°).

3,5 g Monojodresorcin-dimethyläther verunreinigt mit sehr wenig Dijodverbindung. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 85%igem Methanol erhält man reinen Monojodresorcin-dimethyläther vom Schmelzpunkt 40°; die Ausbeute beträgt etwa 88% der theoretisch berechneten Menge.

Jodierung von Anisol mit Monojodresorcin-dimethyläther in Gegenwart von Katalysatoren.

a) In Gegenwart von Borfluorid.

20 g Monojodresorcin-dimethyläther, 84 ccm Anisol und 4 ccm Borfluorid-anisol werden sieben Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, die Lauge abgetrennt, die Anisollösung getrocknet und fraktioniert:

Fraktion I $Kp_{14\,mm}$ 47°, 73 g (Anisol),

Fraktion II $Kp_{0,9\,mm}$ 34–50°, 5,3 g (Resorcin-dimethyläther),

Fraktion III $Kp_{0,9\,mm}$ 50–96°, 12,7 g (Jodanisol + Monojodresorcin-dimethyläther).

Rückstand 1,7 g (Dijodresorcin-dimethyläther).

Durch nochmaliges Fraktionieren von II und III, ausfrieren und abzentrifugieren erhielt ich schließlich:

1) 5,3 g Resorcin-dimethyläther ($Kp_{11\,mm}$ 94°, $d_4^{23} = 1{,}081$).

2) 2,5 g p-Jodanisol = 15% der theoretisch möglichen Menge.

Das p-Jodanisol ist schon durch seinen charakteristischen Geruch erkennbar. Fp 50–51°, Literaturangabe: 51–52°[4]).

0,17240 g Substanz ergaben 0,17382 g AgJ.

C_7H_7OJ Berechnet: J 54,3 Gefunden: 54,5.

3) etwa 1,6 g Dijodresorcin-dimethyläther,

4) „ 5,7 g Monojodresorcin-dimethyläther.

---

[4]) *Reverdin*, Ber. *29*, 1000 (1896).

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß eine direkte Jodierung von Anisol weder in Abwesenheit noch in Gegenwart von Borfluorid mit elementarem Jod unter den dem vorhergehenden Versuch entsprechenden Bedingungen nicht erfolgt.

b) In Gegenwart von Trichloressigsäure.

20 g Monojodresorcin-dimethyläther, 100 ccm Anisol und 20,7 g Trichloressigsäure werden 9 Stunden auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird hierauf sofort mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung versetzt und ausgeäthert. Die im Verlaufe der Reaktion abgespaltene Jodmenge entsprach 0,2 ccm n/10 Thiosulfat. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand ergab nach wiederholtem Fraktionieren:

86,3 g Anisol, Kp_{14} 50°,
7,7 g o- und p-Jodanisol, Kp_{12-14} 105–150°,
4,6 g Resorcin-dimethyläther, Kp_{12} 98–105°,
0,5 g Monojodresorcin-dimethyläther, Schmp. 37–39°,
1,5 g Dijodresorcin-dimethyläther, Schmp. 190–195°.

Durch nochmaliges Fraktionieren der Jodanisolfraktion und Abzentrifugieren wurden erhalten:

4,4 g p-Jodanisol, Schmp. 49–51°,
1,8 g eines Öls, das wahrscheinlich zur Hauptsache aus o-Jodanisol besteht (Jodgehalt 41,1%, ber. 54,3%).

Jodierung von Phenol mit Monojodresorcin-dimethyläther in Gegenwart von Borfluorid.

Eine Mischung von 20 g Monojodresorcin-dimethyläther, 78 g Phenol, 100 ccm Chloroform und etwa 8 g Borfluorid läßt man drei Wochen bei Zimmertemperatur stehen. Man zersetzt das Reaktionsgemisch mit Eis und Natriumacetatlösung, trennt die Chloroformlösung ab und schüttelt die phenolischen Bestandteile mit Alkali aus. Die Chloroformlösung ergab bei der Destillation 6,5 g Resorcin-dimethyläther.

Methoxylbestimmung: (n. Vieböck).

0,05066 g verbrauchten 43,6 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$

$C_8H_{10}O_2$-OCH_3 Berechnet: OCH_3 44,9. Gefunden: 44,5

Die phenolischen Bestandteile wurden aus der alkalischen Lösung durch Säure abgeschieden, in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers fraktioniert; dabei wurde etwa 1 g einer Fraktion vom Kp_{12} 90–100° erhalten, die beim Abkühlen größtenteils kristallisierte. Nach dem Abpressen auf Ton zeigten die Kristalle den Schmelzpunkt 40–41° und erwiesen sich somit[5]) als o-Jod-

[5]) *Noelting* u. *Wrzesinki*, Ber. *8*, 820 (1875).

phenol, das auch durch seinen charakteristischen Geruch erkennbar ist. Zur Identifizierung wurde eine Jodbestimmung ausgeführt:

0,10374 g Substanz ergaben 0,1124 g AgJ.
C_6H_5OJ Berechnet: J 57,7. Gefunden: 58,6.

(Die Substanz war schwach gefärbt, enthielt wahrscheinlich noch etwas freies Jod.)

Versuche mit 4-Brom-resorcin-dimethyläther.

Die Darstellung von 4-Bromresorcin-dimethyläther erfolgte nach den Angaben von *Zehenter*[6]).

Das erhaltene 4-Bromresorcin schmolz bei 95–98°. Von *Zehenter* wird der Schmelzpunkt 91° angegeben, während man ihn in den „Organic Syntheses" mit 100–102° angegeben findet.

Methylierung des 4-Bromresorcins mit Diazomethan.

Da die Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge beim 4-Bromresorcin nicht zu günstigen Ergebnissen führte, wurde dasselbe mit Diazomethan methyliert. Das Diazomethan wurde nach den Angaben von *Arndt* und *Amende*[7]) aus Nitrosomethylharnstoff dargestellt.

In einer Lösung von 15 g Diazomethan in 500 ccm Toluol, die aus 50 g Nitrosomethylharnstoff und 150 ccm 40%iger Kalilauge erhalten worden war, ließ man 30 g 4-Bromresorcin vier Tage stehen (bei 5 bis 10°). Man zersetzt das überschüssige Diazomethan durch Zugabe von Essigsäure, entfernt phenolische Bestandteile durch Schütteln mit wäßriger Alkalilösung, trocknet die Lösung mit Kaliumkarbonat und destilliert das Toluol ab. Man erhält 30 g Rohprodukt an 4-Bromresorcin-dimethyläther, entsprechend 88% der Theorie. Der reine Monobromresorcin-dimethyläther siedet bei 153–155° unter 18 mm Druck[8]).

Eine Methoxylbestimmung des erhaltenen Produktes ergab folgenden Methoxylgehalt:

0,02961 g Substanz verbr. 16 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$
$C_8H_9O_2Br$ Ber.: OCH_3 28,6 Gef.: OCH_3 28,0.

Bei kurzem Stehenlassen in Eis erstarrt der Monobromresorcin-dimethyläther[9]); Fp 25/26°.

---

[6]) *J. Zehenter*, M. 2, 480 (1881); *8*, 293 (1887); „Organic Syntheses" Bd. XII. S. 23 (1937); *F. v. Hemmelmayer*, M. *33*, 971 (1912); M. *35*, 1 (1914).

[7]) *F. Arndt*, u. *I. Amende*, Z. f. angew. Ch. *43*, 444 (1930).

[8]) *G. P. Rice*, J. of Am. Ch. Soc. *48*, 3125 (1926), gibt für 4-Bromresorcin-dimethyläther den Kp 18 135° an.

[9]) *G. Wittig, Dröge* u. *Pockels* Ber. *71*, 1903 (1938).

Umwandlung von Monobromresorcin-dimethyläther in Dibromresorcin-dimethyläther und Resorcin-dimethyläther.

Der Monobromresorcin-dimethyläther wird in der Kälte durch Borfluorid-ätherat allein nicht verändert. Daher wurde in die Lösung von 8 g Monobromresorcin-dimethyläther in 6 ccm Borfluorid-ätherat unter Eiskühlung 70 Minuten Borfluorid eingeleitet. Dabei beginnt bereits nach wenigen Minuten die Abscheidung der schwerlöslichen Dibromverbindung in farblosen Kristallen. Das Reaktionsgemisch wurde noch 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen, mit Sodalösung zersetzt und der gebildete Dibromresorcin-dimethyläther abfiltriert; erhalten 3,5 g Rohprodukt. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers erhält man bei der Destillation 1,1 g Resorcin-dimethyläther (Kp_{15} 99°). Aus dem Rückstand wurde durch Aufpressen auf Ton noch 0,45 g Dibromresorcin-dimethyläther erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug demnach 4 g, entsprechend 73 % der theoretisch berechneten. Durch Umkristallisieren aus Äther wird die Dibromverbindung gereinigt und ergibt dann farblose Kristalle vom Fp 140–141° (Literatur: Fp 141°)[10]).

0,0156 g Subst.: 0,02512 g CO_2 0,00621 g H_2O.

$C_8H_8O_2Br_2$ Berechnet:	C 44,24	Gefunden:	44,09
	H 4,18		4,45

Bei dem Versuch, den Bromresorcin-dimethyläther mit Borfluorid-Essigsäure umzulagern, entstand neben etwas Dibromprodukt offenbar eine im Kern acetylierte Verbindung, wie sie von *D. Kästner* bei der Einwirkung von Borfluorid-Essigsäure auf Phenole und Phenoläther beobachtet wurden[11]).

Darstellung von 4-Chlorresorcin-dimethyläther.

Das 4-Chlorresorcin wurde nach den Angaben von *G. Reinhard*[12]) dargestellt. Es wurde der Schmelzpunkt 103–105° und der Kp_{16} 146° gefunden. In der Literatur findet man für den Schmelzpunkt Angaben zwischen 89°[12]) und 105°[13]).

Methylierung des 4-Chlorresorcins.

50 g Monochlorresorcin werden in 215 ccm Dimethylsulfat gelöst und unter Rühren, ohne äußere Kühlung langsam mit einer gesättigten methylalkoholischen Lösung von 126 g Ätzkali versetzt. Es wird

---

[10]) *G. Lock* u. *G. Nottes*, C. 1936 II, 1533.
[11]) *D. Kästner*, Diss. Marburg 1937, S. 24.
[12]) J. pract. Ch. II. *17*, 322 (1878).
[13]) *L. Moore, Day*, J. of Am. Ch. Soc. *56*, 2456 (1934).

vom methylschwefelsaurem Kalium abfiltriert und der Alkohol abgedampft. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit wäßrigem Alkali durchgeschüttelt und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man 50 g Rohprodukt. Nach zweimaliger Destillation erhält man 37 g (= 62 % der theoretisch möglichen Menge) 4-Chlorresorcin-dimethyläther vom Siedepunkt: 132° bei 16 mm (Literaturangabe Kp_{16} 135–137°) [14].

Umwandlung des Monochlorresorcin-dimethyläthers in Dichlorresorcin-dimethyläther und Resorcin-dimethyläther.

Der Monochlorresorcin-dimethyläther wird durch Borfluoridätherat auch in der Hitze nicht verändert. Beim Einleiten von Borfluorid in die Lösung der Monochlorverbindung in Borfluorid-ätherat entsteht eine sehr labile kristallinische Molekülverbindung im Molverhältnis 1:1, die schon beim Absaugen des Borfluorids bei Zimmertemperatur wieder zerfällt. Eine Veränderung der Borfluoridverbindung erfolgt auch bei 24stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur nicht. Daher wurde in eine Auflösung von 10 g Monochlorresorcin-dimethyläther in 7 ccm Borfluorid-ätherat, die sich in einem Bombenrohr befand, zunächst 80 Minuten bei – 15°, schließlich 25 Minuten bei –75° Borfluorid eingeleitet, wobei ein zäher, nicht kristallisierter Brei entstand. Das Bombenrohr wurde nun zugeschmolzen und 55 Minuten auf 132–139° erhitzt. Temperatur des Bombenofens und Reaktionszeit müssen hierbei anscheinend sehr genau eingehalten werden, da sonst eine völlige Verharzung der Reaktionsmasse eintritt. Der Bombeninhalt wird mit Eis und Sodalösung zersetzt, in Äther aufgenommen durch eine etwa 15 cm hohe Säule von Aluminiumoxyd, auf die eine 3 cm hohe Schicht von Tierkohle gebracht ist, filtriert. Aus dem Filtrat wird der Äther abdestilliert, wobei 5,5 g eines Öles zurückbleiben, aus dem sich 0,4 g einer kristallisierten Substanz abscheiden. Durch mehrfache fraktionierte Destillation erhält man schließlich insgesamt 3,3 g an rohem Dichlorresorcin-dimethyläther, was einer Ausbeute von 51 % der theoretisch berechneten Menge entspricht; $Kp_{0{,}15\ mm}$ 100–110°. Durch Kristallisation aus Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 112–113°. In der Literatur wird der Schmelzpunkt des Dichlorresorcin-dimethyläthers zu 116 bis 117° [13] bzw. 118° [14] angegeben. Die Verbrennung der Substanz ergibt, daß das erhaltene Produkt nicht absolut rein ist.

0,01600 g Substanz: 0,02773 g CO_2 0,00592 g H_2O

$C_8H_8O_2Cl_2$	Berechnet:	C 46,39	Gefunden: 47,3
		H 3,9	4,1

[14] *K. v. Auwers* u. *Pohl*, A. *405*, 278 (1914).

Umwandlung von 4-Jod-m-xylol in 2,4-Dijod-m-xylol und Xylol.

Das verwandte 4-Jod-m-xylol wurde nach den Angaben von *Willgerodt*[15]) aus as-m-Xylidin dargestellt, wobei der Siedepunkt $_{13}$ 103° gefunden wurde.

17 g Jod-m-xylol werden in 15 g Petroläther mit 2 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und drei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Lösung färbt sich infolge von Jodabscheidung violett. Das intensiv gefärbte Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser zersetzt und die Menge des abgeschiedenen Jods titrimetrisch bestimmt. Sie entsprach 44 ccm n/1-Thiosulfat (= 5,6 g Jod). Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und mit Sodalösung durchgeschüttelt; nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers erhält man ein Öl, das bei der Fraktionierung folgende Produkte lieferte:

I. 1,2 g reines m-Xylol vom Siedep. 139°,

II. 2,7 g 4-Jod-m-Xylol, vom Siedep. $_{11}$ 105°,

III. 3,3 g eines braunen, öligen Rückstandes, der nach Tagen zu kristallisieren beginnt. Durch Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man daraus das 4,6-Dijod-m-xylol vom Schmelzpunkt 71–72° (Literatur[16]): Fp. 72°).

Versuche mit 5-Jodoxyhydrochinontrimethyläther.

Der Oxyhydrochinon-trimethyläther wurde aus Oxyhydrochinontriacetat[17]) nach *Bargellini*[18]) dargestellt. Die Jodierung geschah mit Jod und Quecksilberoxyd in Methanol, entsprechend der Jodierung des Resorcin-dimethyläthers[19]). In eine Lösung von 168 g Oxyhydrochinon-trimethyläther und 250 ccm Methanol trägt man portionsweise abwechselnd 254 g Jod und 210 g Quecksilberoxyd ein. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisieren aus Alkohol, dem etwas Kupferpulver zur Bindung des Jods zugesetzt wurde. Es ergab sich ein Produkt vom Schmelzpunkt 70–71°; der Jodoxyhydrochinontrimethyläther löst sich außer in Alkohol und Eisessig in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Kälte recht gut.

---

[15]) *Willgerodt*, Ber. *33*, 842. (1900).

[16]) *H. Hämerich*, Ber. *23*, 1635 (1890).

[17]) „Organic Syntheses", Bd. IV. S. 35.

[18]) *Bargellini*, G. ch. I. *41* II, 448.

[19]) Der Versuch wurde von Herrn Dr. P. Hofmann ausgeführt.

Einwirkung von Borfluorid-ätherat auf Jodoxyhydrochinon-trimethyläther.

5,88 g (2/100 Mol) Jodoxyhydrochinon-trimethyläther werden mit 10 ccm Borfluorid-ätherat übergossen und 5 Minuten im verschlossenen Kolben geschüttelt; mit Eis zersetzt erscheint das Reaktionsgemisch tiefbraun von abgeschiedenem Jod. Eine Jodtitration ergab 2,43 g Jod entsprechend 95 % der theoretisch berechneten Menge. Die entstandene Kristallmasse wird abfiltriert, mit Sodalösung und wenig Alkohol gewaschen und mit Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren des Chloroforms 3,3 g 2,4,5,2',4',5'-Hexamethoxy-biphenyl entsprechend 100 % der theoretisch berechneten Menge. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 176 bis 177° (Literaturangabe 177°)[20]. Das erhaltene Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, die beim Verdünnen in grün umschlägt und schließlich ganz verschwindet[21]).

Einwirkung von Jodoxyhydrochinon-trimethyläther auf Anisol und Resorcin-dimethyläther in Gegenwart von Borfluorid-ätherat.

a) Einwirkung auf Anisol:

2,94 g (1/100 Mol) Jodoxyhydrochinon-trimethyläther werden in 6,48 g (6/100 Mol) Anisol gelöst und mit 10 ccm Borfluorid-ätherat versetzt. Im Verlauf von 10 Minuten färbt sich das Reaktionsgemisch tief grün-braun und wird völig fest. Man zersetzt sofort mit Eis und bestimmt das ausgeschiedene Jod titrimetrisch. Dabei zeigt sich, daß das gesamte vorhandene Jod elementar abgeschieden worden ist. Verbrauch 102 (!) ccm 1/10 n Thiosulfatlösung. Bei der Aufarbeitung wurden 1,5 g Hexamethoxybiphenyl (Fp: 175°), entsprechend 91 % der theoretisch berechneten Menge, isoliert.

b) Einwirkung auf Resorcin-dimethyläther:

1,47 g (1/200 Mol) Jodoxyhydrochinon-trimethyläther werden in 4 g (6/200 Mol) Resorcin-dimethyläther gelöst und mit 0,05 ccm Borfluorid-ätherat versetzt. Nach 48 Stunden wird das erstarrte Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Jod nach Zusatz von Jodkalium mit n/10 Thiosulfatlösung titriert.

Es werden 50 ccm der Lösung verbraucht, entsprechend 100 % der theoretisch berechneten Menge.

Eine Jodierung von Anisol oder Resorcin-dimethyläther findet also unter den gegebenen Bedingungen nicht satt.

---

[20]) *Schüler*, Ar. *245*, 263.
[21]) *Beilstein*, Bd. VI. S. 1200.

Einwirkung von Brom und Chlor auf 5-Jodoxy-hydrochinon-trimethyläther.

2,94 g Jodoxyhydrochinon-trimethyläther (1/100 Mol) werden in möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 100 ccm n/10-Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung versetzt. Die Abscheidung von Jod beginnt sofort. Nach 80 Minuten wurde mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Jod nach Zusatz von Jodkalium titriert; Verbrauch 101,7 cm n/10 Thiosulfat. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs erhält man 2,3 g 5-Bromoxyhydrochinon-trimethyläther vom Schmp. 46–48°, entsprechend 93 % der Theorie. Das nach dem Umkristallisieren aus Acetylentetrachlorid erhaltene reine Produkt zeigte den Schmp. 54–55° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben[22]).

Bei der Einwirkung einer Chlor-Tetrachlorkohlenstofflösung auf den 5-Jodoxyhydrochinon-trimethyläther wird gleichfalls sofort Jod ausgeschieden. Das Chlor verschwindet jedoch hierbei nur zum Teil. Als Reaktionsprodukt konnte lediglich das Hexamethoxyldiphenyl in einer Ausbeute von 67 % der Theorie isoliert werden.

---

[22]) *Fabinyi* und *Szeki*, Ber. *43*, 2680 (1910).

Lebenslauf

Am 2. Dezember 1910 wurde ich — Friedrich Karl Ernst *Schill* — als Sohn des Gewerbelehrers Karl Schill und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Schaefer in Göttingen geboren. Ich bin arischer Abstammung, evangelischer Konfession und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit. Von Ostern 1917 bis Ostern 1920 besuchte ich die Knabenmittelschule in Mühlhausen (Thüringen). Ostern 1920 wurde ich in die Sexta der dortigen Oberrealschule aufgenommen. Ich verließ die Schule Ostern 1930 mit dem Zeugnis der Reife.

Mit Beginn des Wintersemesters 1930/31 begann ich mein Studium an der Universität Innsbruck. Ich studierte zunächst zwei Semester Naturwissenschaften (Mathematik, Chemie, Physik), widmete mich aber dann ganz dem Studium der Chemie. Aus wirtschaftlichen Gründen mußte ich mein Studium zweimal unterbrechen. Von Ostern 1933 bis Ostern 1934 arbeitete ich als Werkstudent.

Am 13. Mai 1935 bestand ich die erste, am 13. Oktober 1936 die zweite Verbandsprüfung. Vom Oktober 1936 bis zum März 1939 war ich mit der Abfassung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren

in Innsbruck: Erismann, Günther, Hernler, Lerch, Lieber, Lindner, Philippi, Schatz, Strohal, Vietoris, Zehenter, Zindler;

in Marburg: Baars, Criegee, Dittler, Grüneisen, Meerwein, Mahr, Reiff, Strecker, Thiel, Weigel.

Ihnen allen danke ich, ganz besonders aber Herrn Professor Dr. *Meerwein* für freundliches Wohlwollen und seine Anregungen zur vorliegenden Arbeit.